Versuche über die Einwirkung von Halogen auf Kohlenstoffdoppelbindungen

---

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt am 31. Januar 1938 von

Rudolf Janssen
aus Hohenkirchen/Oldbg.

1939

Paul Scheiner, Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Würzburg.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. G. Fischer.

Dozent: Dr. W. Bockemüller.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dr. W. Bockemüller in der Zeit von Sommersemester 1934 bis Sommersemester 1937 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer für seine vielen Anregungen und Unterstützungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt

I. Theoretischer Teil.

A. Theorien der Halogenaddition an C-C-Doppelbindungen . . . 5

1. Theorie von *Meisenheimer* 5
2. Theorie von *Ingold* 6
3. Theorie von *Ogg* 7
4. Radikale und Kettenreaktionen 8

B. Dimerisation bei der Einwirkung von Fluor auf Olefine . . . 9

C. Molekülverbindungen zwischen Brom und Olefinen 12

1. Die Pfeiffer'sche Theorie der Substitution bei Olefinen 12
2. Diphenylmethanfarbstoffe 14
3. Molekülverbindungen 17

a) Brom und Dibiphenyläthylen 19
b) Brom und Dianisyläthylen 21
c) Brom und Di-(biphenyl-phenyl)äthylen 23

4. Olefine als Inhibitoren der Bromsubstitution 25

II. Beschreibung der Versuche.

Brom und Cyclohexen 26
Chlor und Cyclohexen 27
Chlor und Crotonsäure 27
Chlor und Tetrachloräthylen 28
Chlor und Trichloräthylen 29
Darstellung von Aminonaphtyl-phenyl-keton 30
Darstellung von Dimethyl-aminonaphtyl-phenyl-keton . . . 30
Darstellung von Dimethyl-aminonaphtyl-phenyl-äthylen . . . 31
Darstellung von (-p-Dimethylamino-2-brom-phenyl)phenyläthylen 32
Darstellung von Di(3-3'(?)-dibrom-4-4'-dimethylaminophenyl)-äthylen 34
Molekülverbindungen substituierter Äthylene 35

Theorien der Halogenaddition an Kohlenstoffdoppelbindungen.

Die Anlagerung von Halogen an Kohlenstoffdoppelbindungen ist ein bis heute in seinem Wesen nicht aufgeklärter Vorgang. Die einfache Formulierung:

$$R_2C = CR_2 + X_2 \longrightarrow R_2C(X) - CR_2(X)$$

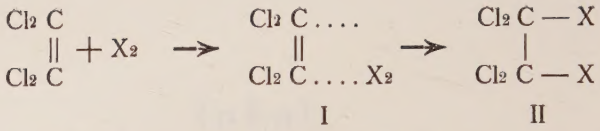
drückt zwar den Anfangs- und Endzustand des Systems aus, sagt indessen nichts über den Verlauf der Reaktion aus.

Es erscheint zweifelhaft, ob es möglich ist, eine allgemeingültige Vorstellung über diesen Vorgang zu entwickeln. Von den vielen experimentell festgestellten Tatsachen sind es immer einige, welche mit den entwickelten Theorien über den Verlauf dieser scheinbar so einfachen Reaktion in unlösbarem Widerspruch stehen, sodaß es den Anschein hat, daß je nach den beteiligten Komponenten oder dem Aggregatzustand des Systems verschiedene Reaktionsmechanismen für den Verlauf dieser Reaktion anzunehmen sind. Durch die Erkenntnis, daß Halogen sich sowohl in Cis- wie in Transstellung an die Doppelbindungen geeigneter Äthylene anlagert, zeigt sich diese Reaktion mit der bis heute ungeklärten Frage der Walden'schen Umkehr bei Substitutionsprozessen aufs engste verknüpft.

In der oben gegebenen Formulierung kommt auch die Tatsache, daß diese Reaktion nicht allein gegen Licht, sondern auch gegen Spuren von Fremdstoffen, wie Wasser, Halogenwasserstoff oder Sauerstoff u. a. m. oft sehr empfindlich ist, nicht zum Ausdruck.

Meisenheimer[1]) nimmt an, daß die erste Phase der Einwirkung von Halogen auf die C-C-Doppelbindung darin besteht, daß sich ein Halogenmolekül an eines der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung anlagert, wobei die Bindung zwischen den beiden Molekülen durch eine Nebenvalenz bewerkstelligt wird.

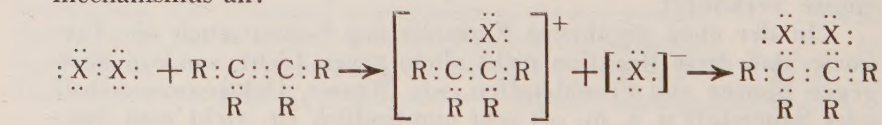
[1]) A. 456, 136 (1927).



I II

Hierbei soll auch am zweiten Kohlenstoff der Doppelbindung eine stärkere Nebenvalenzbetätigung auftreten. Diese Molekülverbindung I kann sich nach einem praktisch momentan verlaufenden Vorgang bilden, da sie, wie jede Bildung von Molekülverbindungen[2]) nur eine minimale Aktivierungswärme erfordert. Sie wird im allgemeinen auch wieder in Olefin und Halogen zerfallen. Erst bei dem Zusammentreffen mit einem weiteren Halogenmolekül oder bei Zuführung der nötigen Aktivierungsenergie durch Zusammenstoß mit einem beliebigen anderen Molekül soll sie in das beständige Olefinhalogenid II übergehen. Wenn überhaupt eine Reaktion zwischen dem Olefin und dem Halogen X_2 in der Form zustande kommt, daß diese Komponenten nicht nur als Ausgangsstoffe einer über andere Zwischenprodukte verlaufenden Reaktion, sondern beide als Reaktionsteilnehmer auftreten, dann ist es wohl sicher, daß die erste Stufe einer solchen Reaktion in dem durch Nebenvalenz bedingten Zusammentritt der beiden Komponenten besteht. Es ist allerdings — im Gegensatz zu der Ansicht *Meisenheimers* — zu betonen, daß ein experimenteller Anhaltspunkt im Sinne der oben gegebenen Formel I nicht besteht.

Die später zu erwähnenden Beobachtungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß unter bestimmten Bedingungen (farbige) Molekülverbindungen zwischen Olefinen und Brom existieren. Aber gerade in diesen Fällen scheint eine Existenz dieser Molekülverbindungen für den Verlauf der Addition von Brom an die Olefine unwesentlich zu sein und der eigentliche Umsatz erfolgt nach einem anderen Mechanismus. *C. K. Ingold*[3]) nimmt folgenden Reaktionsmechanismus an:



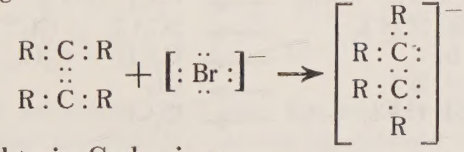
Bei dieser Reaktion soll das Halogenmolekül X_2 in zwei Ionen zerfallen, das normale Halogenion $[X]^-$ mit 8, und ein positiv geladenes Ion $[X]^+$ mit 6 Elektronen. Letzteres soll sich an das Olefin anlagern, wobei sich ein positiv geladenes Carbeniumion ausbildet. Hierauf soll eine Vereinigung der beiden Ionen zum ho-

[2]) *Dimroth*, A. 438, 89 (1924).
[3]) Chem. Rev. 15, 225.

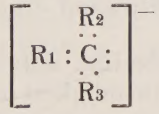
möopolargebauten Endprodukt $R_2XC\text{-}CXR_2$ erfolgen. Würde diese Reaktion als Kettenreaktion erfolgen, was *Pfeiffer* allerdings nicht in Erwägung zieht, so dürfte HBr eine derartige Reaktion nicht beschleunigen, wie es der Fall ist, sondern müßte sie abstoppen.

R. A. *Ogg*[4]) hält das Auftreten eines Carbeniumions für unwahrscheinlich, weil die Konfiguration der drei Substituenten in einem positiven Carbeniumion nicht stabil ist. Es tritt vielmehr spontan und unmeßbar rasch eine Razemisation ein. Erfolgt diese Razemisation rasch genug, was *Ogg* für bewiesen hält, dann müßte man bei der Anlagerung von Halogen an das Cis-Isomere eines Olefins das gleiche stereoisomere Gemisch erwarten, wie bei der Anlagerung von Halogen an das Trans-Isomere. Ein weiterer Einwand gegen die Theorie von *Pfeiffer* und *Ingold* ist in den Befunden zu sehen, die *Bockemüller* und *Pfeuffer*[5]) feststellten. Sie fanden, daß beim Arbeiten unter geeigneten Bedingungen bei der Halogenanlagerung an Olefine ein Zwischenprodukt auftritt, welches Sauerstoff zu einem Peroxyd anlagert. Eine solche Reaktion mit Sauerstoff erscheint jedoch für ein Carbeniumion höchst unwahrscheinlich. Der einzige Fall, bei welchem das Auftreten von Carbeniumionen sicher feststeht, ist die Dissoziation von Triarylhalogeniden in SO_2. Hier zeigen sich bekanntlich die Carbeniumionen gegen O_2 indifferent. Wenn man auch die Triarylmethanfarbstoffe als Carbeniumsalze auffassen will, dann wären auch sie Beispiele dafür, daß Carbeniumsalze mit O_2 nicht unter Bildung von Peroxyden reagieren.

R. A. Ogg[6]) nimmt für den Verlauf der Halogenanlagerung an Olefine ebenfalls das Auftreten von Ionen an, allerdings nur im flüssigen Medium, da nur dann unter gewöhnlichen Umständen Halogenionen auftreten können. Ein solches Halogenion soll die Reaktion auslösen unter Anlagerung desselben an ein C-Atom der Doppelbindung.

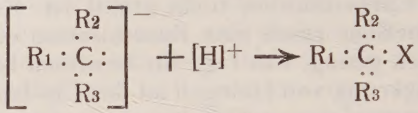


Hierbei entsteht ein Carbanion:



[4]) Am. Soc. 57, 2727 (1935).
[5]) *Pfeuffer*, Diss. Würzburg 1936.
[6]) Am. Soc. 57, 2727 (1935).

Diese Carbanionen sind in konfigurativer Hinsicht längere Zeit beständig[7]). Mit dieser Anschauung sind daher die Katalyse durch HBr und die räumlichen Verhältnisse bei der Anlagerung von Brom zu vereinbaren. Bei größerer $[H]^+$ und $[Br]^-$ Konzentration sollte man allerdings erwarten, daß nur noch HBr angelagert wird, da dann die Addition von $[H]^+$ an R_3C überwiegen sollte:



Dagegen zeigen die experimentellen Erfahrungen, daß selbst bei großer HBr-Konzentration die Bromanlagerungsgeschwindigkeit wohl mit der HBr-Anlagerungsgeschwindigkeit konkurrieren kann.

Eine vierte Auffassung über die Anlagerung von Halogenen an Olefine nimmt an, daß bei dieser Reaktion Atome und Radikale auftreten. Man weiß, aus photochemischen Untersuchungen, daß die Reaktion zwischen Olefinen und Halogen oft überhaupt nicht nach dem oben gegebenen Schema als bimolekulare Reaktion der beiden Ausgangsstoffe formuliert werden kann. Denn es hat sich gezeigt, daß ähnlich wie bei der Chlor-Knallgasreaktion, auch hier die durch Absorption eines Lichtquants eingeleitete Primärreaktion zu einer oft tausende von Gliedern umfassenden Kettenreaktion führt. So ist die im gasförmigen Zustand[8]) und im flüssigen Medium[9]) gut untersuchte Bildung von Hexachloräthan aus Chlor und Tetrachloräthan ein Beispiel für eine solche Kettenreaktion. Die Autoren formulieren den Verlauf dieser Reaktion in folgender Weise:

1. $Cl_2 + hr \longrightarrow 2\,Cl$
2. $Cl + C_2Cl_4 \longrightarrow C_2Cl_5$
3. $C_2Cl_5 + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_4 + Cl$

4a. $2C_2Cl_5 \longrightarrow 2C_2Cl_4 + Cl_2$

b. $\longrightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4$

c. $2Cl \longrightarrow Cl_2$

d. $C_2Cl_5 + Cl \longrightarrow C_2Cl_6$

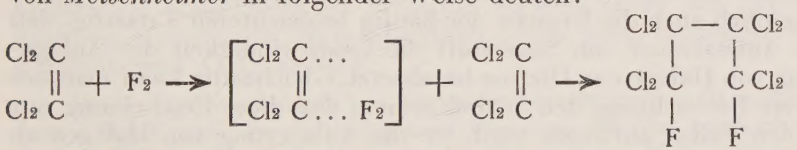
Es wird dagegen der Einwand erhoben, daß Radikale in ihrer sterischen Konfiguration unbeständig sind. Infolge ihrer großen Razemisationsgeschwindigkeit müßten sie (genau wie im

[7]) *E. S. Wallis, F. H. Adams,* Am. Soc. 55, 3838 (1933).
[8]) *R. G. Dickinson, I. L. Carrico,* Am. Soc. 56, 1473 (1934), (Gaszustand).
[9]) *I. A. Leermakers, R. G. Dickinson,* Am. Soc. 54, 4648 (1932), (in CCl_4).

Falle der Carbeniumsalze) bei der Bromierung von Cis- und Transäthylenen zum gleichen Isomerengemisch führen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie viele in ihrem Verlauf als Kettenreaktion erkannte Bromierungen cis-transisomerer Olefine zeigen. Es gibt keinen exakten Beweis dafür, daß bei dem oben erwähnten Kettenreaktionsmechanismus keine optischaktiven Radikale auftreten. Die Annahme, daß bei ass. Kohlenstoffradikalen eine Razemisation mit großer Geschwindigkeit eintritt, gründet sich auf Erfahrungen aus der Triarylmethanchemie und auf die Tatsache, daß bei der Wurtz'schen Synthese aus optischaktiven Verbindungen wie Phenyl-benzyl-brom-methan oder Methyl-äthyl-brom-methan nur inaktive Kohlenwasserstoffe gebildet werden[10]). Dieser Einwand gegen das Auftreten von Kohlenstoffradikalen bei diesen Reaktionen kann jedoch erst dann als stichhaltig anerkannt werden, wenn der Nachweis erbracht ist, daß die Razemisationsgeschwindigkeit eines optischaktiven Kohlenstoffradikals größer ist als die Geschwindigkeit, mit der das Radikal (durch Brom z. B.) zum sterisch stabilen Endprodukt weiterreagiert. Es gibt außerdem noch andere Hinweise dafür, daß der Kettenmechanismus der Halogenanlagerung an Olefine nicht über Carbanionen, sondern über Kohlenstoffradikale verläuft[11]).

Dimerisation bei Einwirkung von Fluor auf Olefine.

Bei der Einwirkung von Fluor auf C_2Cl_4 erhielt *Bockemüller*[12]) neben dem erwarteten 1, 2-Difluor — 1, 1—2, 2-Tetrachloräthan und anderen Produkten auch Difluoroktachlorbutan. Die Entstehung dieses Körpers läßt sich nach der oben erwähnten Theorie von *Meisenheimer* in folgender Weise deuten:



oder man muß annehmen, daß hier, wie bei der Chlorierung von Tetrachloräthylen intermediär das analog gebaute Radikal Cl_2FC-Cl_2 : auftritt, welches sich dann zum Difluor-oktachlorbutan dimerisieren könnte. Daß prinzipiell eine solche Dimersisation möglich sein kann, ist durch die Bildung von Butan aus freiem Aethyl bewiesen[13]).

[10]) *E. S. Wallis, F. H. Adams,* Am. Soc. 55, 3838 (1933).
[11]) Näheres siehe: *L. Pfeuffer,* Diss. Würzburg (1936).
[12]) A. 506, 50 (1933).
[13]) *F. Paneth, K. Herzfeld,* Z. Elektroch. 37, 577 (1931).

Mit Ausnahme der oben erwähnten Dimerisationsprodukte, welche bei der Einwirkung von Fluor aus Tetrachloräthylen bezw. Crotonsäure auftreten, ist bei der Einwirkung der anderen Halogene auf Olefine noch nie ein ähnlicher Reaktionsverlauf festgestellt worden. Dies kann einerseits darin begründet sein, daß die Einwirkung von Fluor auf Olefine nach einem anderen Reaktionsmechanismus verläuft als die Umsetzung mit Chlor, Brom oder Jod, andererseits sind auch die Verhältnisse gewöhnlich nicht so gelagert, daß ein solcher Verlauf beobachtet werden könnte. Es ist klar, daß ein irgendwie geartetes dimerisationsfähiges Zwischenprodukt auch mit dem anwesenden Halogen unter Bildung eines normalen Olefinhalogenides weiterreagieren kann. Das beweisen ja die vielen Chlorierungen, und Bromierungen von Olefinen.

Bei der Suche nach einem evtl. auftretenden Zwischenprodukt muß demzufolge dafür Sorge getragen werden, daß das Halogen niemals im Ueberschuß in dem Reaktionsmedium vorhanden ist.

Wie Versuche von *Bockemüller* und *Pfeuffer*[14]) gezeigt haben, kann unter diesen Umständen bei der Bromierung von Olefinen ein Zwischenprodukt durch die Einwirkung von stets im Ueberschuß vorhandenem Sauerstoff nachgewiesen werden. Es bilden sich in diesem Fall bromhaltige Peroxyde nach dem Schema:

$$2\ R_2C{=}CR_2 + Br_2 + O_2 \longrightarrow R_2C(Br)-CR_2-O-O-CR_2-CR_2(Br)$$

Der Sauerstoff fängt also ein hier intermediär entstehendes Radikal als Peroxyd ab. Dieser Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich auch die Ursache der häufig beobachteten Tatsache, daß die Anwesenheit von Sauerstoff die Geschwindigkeit der Anlagerung von Halogen an Olefine herabsetzt. Gleichzeitig kann man aus dieser Beobachtung den Schluß ziehen, daß diese Erscheinung nur in den Fällen auftreten wird, wo die Anlagerung von Halogen an ein Olefin als Radikalkettenreaktion abläuft.

Es erschien nun interessant, ob es unter geeigneten Bedingungen nicht möglich sei, bei der Einwirkung von anderen Halogenen auf Olefine ähnliche Polymerisationsprodukte zu erhalten, wie sie *Bockemüller* bei der Einwirkung von Fluor auf Tetrachloräthylen bezw. Crotonsäure beobachtete. Bei diesen Versuchen wurde das Halogen sehr langsam zum Olefin zugegeben, um zu vermeiden, daß evtl. gebildete Zwischenprodukte durch im Ueberschuß

[14]) *L. Pfeuffer*, Diss. Würzburg (1936).

vorhandenes Halogen zum normalen Additionsprodukt abgesättigt wurden. Der gesuchte Effekt wurde jedoch nicht erhalten.

Bei der Chlorierung von Crotonsäure mit einem Unterschuß von Chlor wurde kein dem von *Bockemüller* bei der Fluorierung dieser Säure gefundenen Körper analoges Produkt erhalten.

Die Einwirkung eines Unterschusses von Brom auf Cyclohexen in CCl_4 führte sowohl bei Null Grad als bei 50 Grad ausschließlich zu 1,2-Di-bromcyclohexan.

Bei der Behandlung von Cyclohexen mit einem Unterschuß von Chlor wurde beim Arbeiten in CCl_4-Lösung bei Null Grad bei der Aufarbeitung zwar eine Reihe höher chlorierter Fraktionen gefunden, jedoch ließ die große Anzahl der erhaltenen Fraktionen es als unmöglich erscheinen, einheitliche Körper zu isolieren und einen klaren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Auch der Entzug des Chlors aus den erhaltenen Reaktionsprodukten durch verkupfertes Zink ließ kein klares Bild entstehen.

Tetrachloräthylen ergab beim Behandeln einer CCl_4-Lösung mit Chlor im Tageslicht sowohl bei Zimmertemperatur als in der Siedehitze als einziges Reaktionsprodukt Hexachloräthan. Auch Arbeiten im Quarzkolben und Bestrahlen mit ultraviolettem Licht änderte nichts an diesem Befund.

Die Chlorierung von Trichloräthylen ließ besonders beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht im Quarzkolben zwar eine Reihe höhermolekulare Chlorierungsprodukte auftreten, doch war die Aussicht, sich ein Bild über den Vorgang zu machen, sehr gering, da festgestellt wurde, daß das Ausgangsprodukt in CCl_4 gegen ultraviolettes Licht nicht beständig ist, sondern sich teilweise unter Entstehung höhersiedender Produkte zersetzt. Auch das bei der Reaktion entstehende Pentachloräthan wurde beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zersetzt.

Diese negativ verlaufenen Versuche berechtigen noch nicht zu dem Schluß, daß die Addition von Fluor an Olefine nach einem anderen Mechanismus verläuft als die Chlorierung. Es besteht zwar insoferne ein großer Unterschied zwischen der Fluorierung und der Chlorierung von Tetrachloräthylen, als die letzte Reaktion durch Licht ausgelöst werden muß, während die Fluorierung bereits im Dunkeln glatt stattfindet. Hierin ist wohl auch die Erklärung für das Mißlingen der obigen Versuche zu erblicken. Durch die Leichtigkeit, mit der die Fluormoleküle mit dem Olefin in Reaktion treten, wird ihre Konzentration automatisch sofort stark verringert, während von den Chlor- oder Brommolekülen stets nur ein Bruchteil (z. B. durch Licht aktiviert) die Reaktion

ins Laufen bringt. Der nicht aktivierte Hauptanteil der Chlor- oder Brommoleküle reagiert dann in normaler Kettenreaktion weiter und fängt die gesuchten Zwischenprodukte ab.

Molekülverbindungen zwischen Brom und Olefinen.

1. Die Pfeiffer'sche Theorie der Substitution bei Olefinen.

Die Annahme, daß bei der Bromierung von Olefinen salzartige Zwischenprodukte der allgemeinen Formel

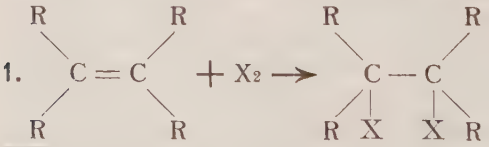
auftreten, stützt sich auf folgende Beobachtungen.

Gattermann[15]) beobachtete, daß bei der Bromierung von α,αDi-Anisyläthylen während der Reaktion eine vorübergehende tiefviolette Farbe auftritt. Eine Erklärung für diese Erscheinung konnte er indeß nicht geben. *Pfeiffer*[16]) und Mitarbeiter griffen in mehreren Arbeiten diesen Befund auf und glauben auf Grund ihrer Untersuchungen, daß es sich bei dem farbigen Produkt um ein Carbeniumsalz handelt.

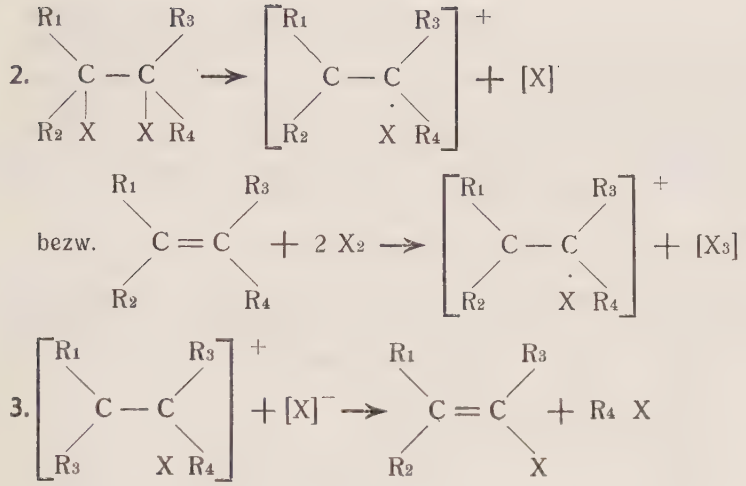
Pfeiffer[17]) ist der Ansicht, „daß es sich bei der farbigen Gattermann'schen Verbindung zwar nicht um eine Zwischenstufe bei der Addition von Brom an Diaryläthylene, dafür aber um die erste Phase bei der Bildung von Bromsubstitutionsprodukten handelt."

Dieser Anschauung über den Substitutionsvorgang schreibt *Pfeiffer* allgemeine Bedeutung zu und nimmt an, daß sich ganz allgemein bei der Substitution eines Aethylenkörpers durch irgend ein Atom oder Radikal ein salzartiges Zwischenprodukt bildet, dem vielleicht in bestimmten Fällen ein normales Additionsprodukt (welches sich dann, etwa beim Erhitzen, in eine salzartige Verbindung umlagert) : CX-CX : vorausgeht, aber nicht vorauszugehen braucht.

Formelmäßig lassen sich also die Stadien, welche bei der Einwirkung von Halogen X_2 auf ein Olefin durchschritten werden, nach der Pfeiffer'schen Theorie in folgender Weise darstellen:



[15]) B. 22, 1131 (1889).
[16]) A. 461, 132 (1928), J. pr. Ch. 129, 129 (1931).
[17]) A. 461, 132 (1928).

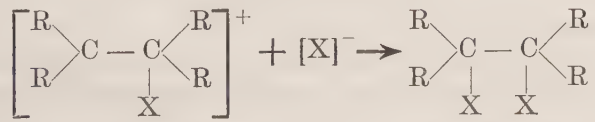


(R4 = H)

Das Kernstück der Pfeiffer'schen Ansicht besteht also darin, daß sowohl bei der direkten Substitution eines olefinisch gebundenen Wasserstoffatoms als auch bei vorausgegangener Bildung eines normalen Olefindihalogenides sich im oben genannten Stadium 2 ein Carbeniumsalz bildet.

Es ist bekannt, daß Carbeniumsalze in ihrer Konfiguration instabil sind[18]). Wie oben schon erwähnt wurde, ist die Annahme von Carbeniumsalzen als Zwischen- bezw. als Primärprodukt bei der Addition von Halogen an Doppelbindungen aus sterischen Gründen höchst zweifelhaft. Aus dem gleichen Grunde muß man auch gegen die Pfeiffer'sche Hypothese Stellung nehmen. Denn es wäre sonst zu erwarten, daß sich bei der Substution eines Wasserstoffatoms durch Halogen aus einem Transäthylen das gleiche Gemisch von Halogenäthylenisomeren bilden müßte wie aus dem entsprechenden Cisäthylen.

Dieser Einwand gilt für die Pfeiffer'sche Theorie der Substitution in noch stärkerem Maße als für die Carbeniumsalz-Theorie der Addition. Während es sich im letzten Falle um eine äußerst rasch verlaufende Reaktion nach

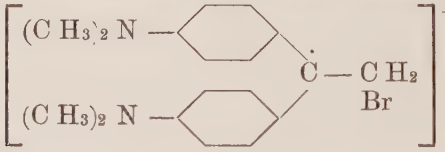


[18]) *E. S. Wallis, F. H. Adams,* Am. Soc. 55, 3838 (1933).

handeln dürfte, bei der die Geschwindigkeit der Bildung des Endproduktes mit der Geschwindigkeit der Konfigurationsänderung am Carbeniumkohlenstoff evtl. in Konkurrenz treten kann, liegen die Verhältnisse bei den Pfeiffer'schen „Carbeniumsalzen" ganz anders. Diese sind nicht nur Sekunden lange beständig, wie *Pfeiffer* gefunden hat, sondern lassen sich, wie unten dargelegt wird, unter geeigneten Bedingungen beliebig lange erhalten.

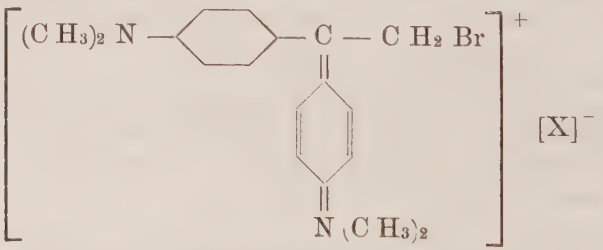
2. *Diphenylmethanfarbstoffe.*

Pfeiffer und *Witzinger*[19]) stellten fest, daß bei der Einwirkung vom Brom auf Tetramethyldiamino-diphenyläthylen ein blau gefärbtes Salz entsteht, dem sie folgende Konstitution erteilen:



Dieses Perbromid ist unbeständig, doch existieren noch ein auf dem gleichen Weg erhaltenes Perjodid, sowie das entsprechende Perchlorat. Diese Verbindungen sind typische Salze, unlöslich in Benzol, Aether und Tetrachlorkohlenstoff. *Pfeiffer* sieht in der Bildung dieser Farbstoffsalze einen Beweis für die Richtigkeit seiner oben dargelegten Theorie.

Dagegen ist jedoch einzuwenden, daß über die Konstitution von Diphenylmethanfarbstoffen wie von Triphenylmethanfarbstoffen heute noch keine Klarheit herrscht. Nach der bis heute noch nicht widerlegten Auffassung dieser Farbstoffe als Merichinoide Systeme kann man dem oben erwähnten Diphenylmethanfarbstoff folgende Konstitution zuerkennen:



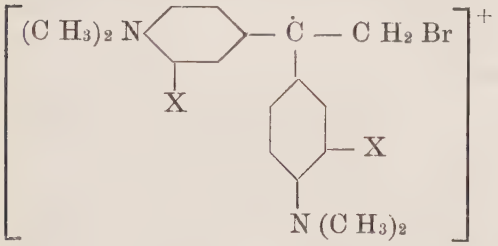
Im Gegensatz dazu hätte die Bonner Schule dem gleichen Farbstoff, auch ohne den scheinbar plausiblen Entstehungsmechanismus

[19]) A. 461, 132 (1928).

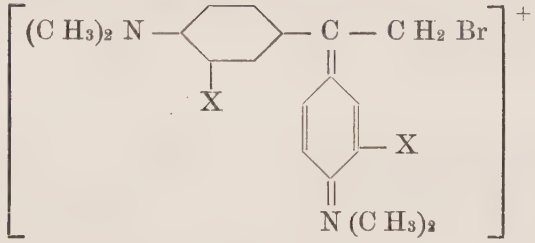
aus Tetramethyldiamino-diphenyläthylen und Halogen, die zuerst erwähnte Konstitution eines Carbeniumsalzes erteilt.

Die Frage, ob hier ein glückliches Beispiel für die Einwirkung von Brom auf Olifine gefunden wurde, bei dem der Prozeß auf der Stufe des Carbeniumsalzes Halt macht, hat sich damit auf das weite Gebiet der Konstitution der Di- und Tri-phenylmethanfarbstoffe verschoben.

Sind diese Farbstoffe Carbenium- oder Ammoniumsalze? Es erscheint theoretisch möglich, diese Frage durch die Untersuchung entsprechend gebauter Di- bezw. Tri-phenylmethanfarbstoffe zu lösen. Wenn man die nach den beiden Theorien möglichen Konstitutionsformeln für ein Farbstoffion von der Formel

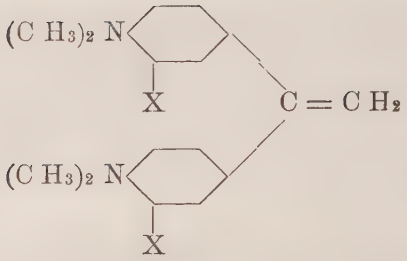


bezw.



vergleicht, so ergibt sich, daß nach der Formulierung II die Möglichkeit einer Cis-Trans-isomerie besteht, während nach der Formulierung I nur eine einzige Form existieren kann.

Die Frage, ob es sich bei den Diphenylmethanfarbstoffen um Carbeniumsalze oder um Ammoniumsalze handelt, wurde durch Untersuchung geeignet gebauter Farbstoffe dieser Reihe zu lösen versucht. Wie oben erwähnt wurde, müssen bei bestimmt gebauten Farbstoffsalzen Cis- und Trans-isomere auftreten, wenn die Formulierung derselben als Ammoniumsalze richtig ist. Als wesentliche Voraussetzung mußte verlangt werden, daß ein wohl charakterisiertes Olefin der Konstitution

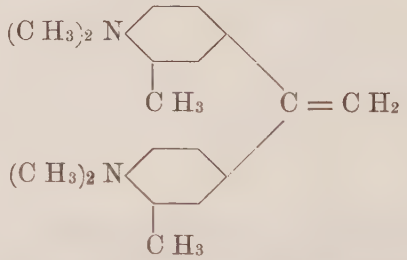


mit Halogen ein gut kristallisierendes Farbstoffsalz gibt. An sich würde bereits ein Substituent X genügen, um nach Formulierung II zum Cis-Trans-isomeren zu führen, wenn er im chinoid gebauten Ring sitzt. Um eine Isomeriemöglichkeit weniger zu haben, wurde von vorne herein nur solche Aethylene in Frage gezogen, bei denen die beiden Ringe in gleicher Weise substituiert sind, wie es in der obigen Formel ausgedrückt ist.

Eine Trennung der evtl. auftretenden Isomere wäre möglicherweise mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse durchführbar gewesen.

Leider gelang es nicht, ein geeignet gebautes Farbstoffsalz zu erhalten.

Zunächst wurde die Darstellung von 4,4'- bis - dimethylamino-3,3'- dimethyl-benzophenon angestrebt, aus dem durch Umsatz mit Methylmagnesiumjodid das Aethylen



dargestellt werden sollte. Gemäß den Angaben von *Gnehm* und *Wright*[20]) und von *Rassow* und *Reuter*[21]) wurde von der J. G. Farbenindustrie bezogenes Auramin G zu spalten versucht, ohne daß es gelungen wäre, das von den Verfassern beschriebene Keton kristallisiert zu erhalten. Auch eine Reinigung des erhaltenen zähflüssigen Oeles über das kristallisierte Chlorhydrat und eine Hochvakuumdestillation führten nicht zu dem erhofften Ergebnis.

[20]) B. 35, 913 (1902).
[21]) J. pr. 85, 501 (1912).

In anderen Fällen gelang es zwar, entsprechend gebaute Aethylene zu erhalten, doch war es in keinem Falle möglich, die angestrebten definierten Farbsalze darzustellen. (s. Experimenteller Teil!)

3. Molekülverbindungen.

Wie oben erwähnt wurde, gelang es *Pfeiffer* und Mitarbeitern nur im Falle des Tetramethyl-diamino-diphenyläthylens das farbige Bromid zu fassen und in ein Bromoperchlorat überzuführen. In allen anderen Fällen konnten die farbigen Verbindungen nicht isoliert werden und lediglich aus dem Auftreten einer rasch wieder verschwindenden Farberscheinung beim Behandeln der Körper mit Bromdampf wird auf das Auftreten von analogen salzartigen Verbindungen bei der Bromierung geschlossen.

Es erschien daher angebracht, die Befunde Pfeiffers nachzuprüfen. Dabei zeigte es sich, daß die bei der Behandlung der Aethylene mit Bromdampf auftretenden Farberscheinungen bei -80^0 beständig sind. Auch ließen sich bei dieser Temperatur in Lösungsmitteln Farberscheinungen nachweisen, die beim Erwärmen der Lösung verschwanden, und beim erneuten Abkühlen wieder auftraten. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß es sich um lockere Molekülverbindungen handelt, die nur bei tiefer Temperatur beständig sind und die bei höherer Temperatur wieder zerfallen.

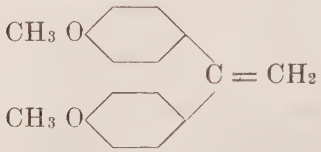
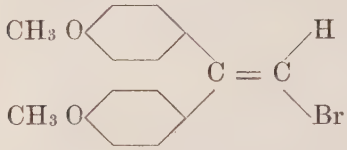
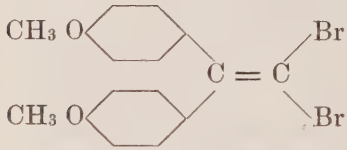
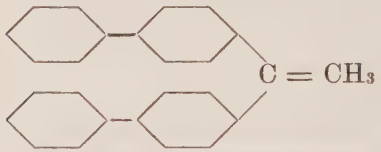
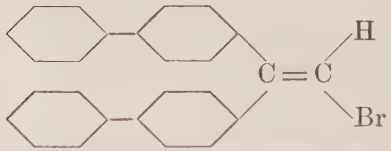
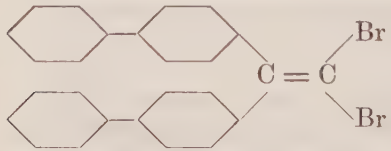
Eine Isolierung der farbigen Körper in reinem Zustand gelang nicht, da sie alle nur bei tiefer Temperatur beständig sind. (s. Tabelle S. 22!)

Wie weiter unten noch näher ausgeführt und bewiesen wird, handelt es sich bei dem in dieser Tabelle aufgeführten farbigen Verbindungen um Körper, welche sich reversibel aus Brom und Olefin bilden und bei welchem der Zusammenhalt der beiden Komponenten nur durch Nebenvalenz bewerkstelligt wird — im Gegensatz zu dem oben erwähnten Farbstoffsalz, welches sich aus Brom und Tetramethyl-diamino-diphenyläthylen bildet.

Die in der Tabelle angegebenen Farberscheinungen in Lösungsmitteln wurden mit ca. 50 mg Substanz in 1 ccm Lösungsmittel und 1 ccm einer Bromlösung erhalten, die 75—90 mg Brom enthielt.

In Benzol wurden bei -80^0 von den Substanzen 1—3 bei Zugabe von Bromlösung violette Farberscheinungen beobachtet. Bei Z. T. gab nur 1 in Benzol eine schwach violette Färbung.

In Eisessig wurde lediglich bei -80^0 bei den Substanzen 1 und 2 eine schwach violette Färbung erhalten.

		Substanz + Bromdampf	CH_2Cl_2	CCl_4
1. 	Z. T.	Tiefblau-violett	Schwach violett	—
	— 80°	Tiefblau-violett	Tief-violett	Tief-violett
2. 	Z. T.	Tief-violett	Violett	—
	— 80°	Tief-violett	Farb-vertiefung	Tief-violett
3. 	Z. T.	Rot-violett	—	—
	— 80°	Farb-vertiefung	Violett	Grün
4. 	Z. T.	Grün	—	—
	— 80°	„	—	Grün
5. 	Z. T.	—	—	—
	— 80°	Grün	Grün-braun	Grün
6. 	Z. T.	—	—	—
	— 80°	—	—	—

Beim Dibiphenäthylen machen folgende Erscheinungen das Bestehen einer Molekülverbindung wahrscheinlich.

Die violette Farbe, mit der sich der Körper in Zinntetrachlorid löst, verblaßt beim Erwärmen, um beim Erkalten wiederzukehren. Auch in benzolischer Lösung gibt das Aethylen mit Zinntetrachlorid eine schwach rotstichige Lösung, die sich beim Ausfrieren des Lösungsmittels vertieft. In Methylenchlorid endlich ergeben sich mit Zinntetrachlorid folgende Farberscheinungen:

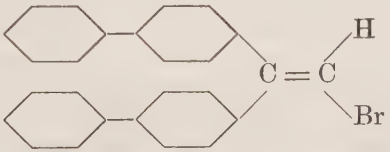
In der Hitze: hellrot. Bei Zimmertemperatur: rotviolett. Bei — 80° blauviolett.

Aus diesen Befunden kann man auf einen Zerfall der Molekülverbindung bei Temperaturerhöhung schließen.

Die vergängliche Grünfärbung, die das Präparat beim Behandeln mit Bromdampf gibt, ist bei — 80° beständig. Die Dauer der Haltbarkeit der Färbung wird bei dieser Temperatur durch ein angelegtes Vakuum nicht verringert. Dagegen verschwindet beim Herausnehmen aus der Kältemischung im evakuierten Gefäß die Grünfärbung rascher, was darauf schließen läßt, daß das Brom mit dem Aethylen nur eine sehr lockere Molekülverbindung eingegangen ist.

In Tetrachlorkohlenstofflösung setzt sich die Di-biphenyläthylen mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam um. Wird eine solche Lösung, welche die beiden Komponenten enthält, auf — 80° abgekühlt, so erstarrt sie (Fp. des CCl_4 — 30°) zu einer dunkelgrünen Masse. Die Erscheinung läßt sich durch Auftauen und Einfrieren der Lösung solange wiederholen, bis schließlich das Olefin durch das Brom abgesättigt ist.

Im Molekül des α,α-Dibiphenyläthylens lassen sich die Wasserstoffatome der Methylengruppe schrittweise durch Brom ersetzen. So gelangt man beim Arbeiten in CCl_4 zu dem schon bekannten Körper



aus welchem, am leichtesten beim Umsatz in Eisessig, das ββ-Dibrom-α,α-dibiphenyläthylen entsteht.

Bei der Darstellung des Monobrom-di-biphenyläthylens fiel auf, daß sich beim Arbeiten in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur kein HBr bemerkbar machte. Ließ man beim Aufarbeiten durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum die Temperatur

nicht über Null Grad steigen, und sorgte für den Ausschluß von Wasser, so erhielt man als Rückstand eine zähe, farblose klebrige Masse, die anfangs kein HBr abspaltete. Nach kurzem Stehen jedoch entwich HBr, so daß eine Analyse des zunächst entstehenden Körpers, der auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten nie kristallin erhalten wurde, nicht möglich war. Beim Erwärmen der Substanz oder ihrer CCl_4-Lösung entwich gleichfalls HBr.

Durch die HBr-Abspaltung geht die unbeständige Substanz in das bekannte α,α-Di-biphenyl-β-brom-äthylen über.

Die Einwirkung von Brom geht also auch in diesem Falle im Sinne der beim Diphenyläthylen durch die Isolierung des αα-Diphenyl-αβ-dibromäthan sichergestellten[22]) Reaktion über das α,α-Dibiphenyl-α,β-dibromäthan. Das Entstehen dieses Zwischenproduktes geht auch aus der Tatsache hervor, daß das Ausgangs- und Endprodukt im Methylenchlorid bedeutend schwerer löslich sind als die instabile Zwischenstufe.

$$(C_{12}H_9)_2 > C = CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{farblos}}{\left((C_{12}H_9)_2 > C(Br) - CH_2(Br)\right)} \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_{12}H_9)_2 > C = C\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} + HBr$$

Mit Jod konnten keine Molekülverbindungen erhalten werden.

Mit der Pfeiffer'schen Ansicht ist der oben wahrscheinlich gemachte Reaktionsmechanismus nicht vereinbar. In Fällen, wo *Pfeiffer* wenigstens bei tiefer Temperatur das intermediäre Entstehen eines α,β-Dibromides als möglich gelten läßt, nimmt er an, daß beim Erwärmen desselben ein salzartiges Zwischenprodukt entsteht. Da aber dieses die Ursache der beim Behandeln der von ihm untersuchten Körper mit Bromdampf entstehenden Farberscheinungen sein soll, so müßte dieses bei Temperaturerhöhung sich aus dem Dibromid bilden und in HBr und Bromäthylen zerfallen. Im Gegensatz dazu zeigt es sich aber, daß bei der Zersetzung des instabilen (farblosen) Dibromids keine Farberscheinung auftritt.

Wie bereits *Pfeiffer* feststellte, gibt das Di-biphenyl-bromäthylen bei Zimmertemperatur mit Bromdampf keine charakteristische Färbung, sondern nur ein braunrotes Adsorbat. Aus diesem bildet sich, wie wir fanden, bei tiefer Temperatur eine grün gefärbte beständige Molekülverbindung, welche beim Erwärmen wieder in ihre Komponenten dissoziiert.

[22]) *Hepp*, B. 7, 1490 (1874). *Anschütz*, A. 235, 161 (1886). *Lipp*, B. 56, 569 (1923).

Versetzt man eine Lösung von Monobrom-dibiphenyl-äthylen in CCl_4 mit Brom und läßt die Lösung bei -80^0 einfrieren, so tritt ebenfalls eine Grünfärbung auf, die bis -70^0 beständig ist. In diesem Falle zeigte sich nun deutlich, daß das Auftreten der grünen Molekülverbindung mit dem Additions- bezw. Substitutionsvorgang nichts zu tun hat, denn die weitere Bromierung

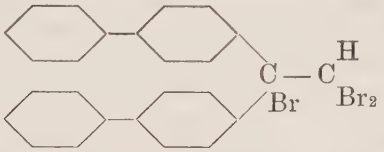
$$(C_{12}H_9)_2 > C = CH\,Br + Br_2 \rightarrow (C_{12}H_9)_2 > C = C\,Br_2 + H\,Br$$

findet in Tetrachlorkohlenstoff nur schwer statt, während die Reaktion

$$(C_{12}H_9)_2 > C = C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ Br\end{matrix} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{grün}}{\left[(C_{13}H_9)_2 > C = C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ Br\end{matrix}\right]\cdot[Br_2]}$$

bereits bei tiefer Temperatur augenblicklich eintritt, und bei Temperatursteigerung rückwärts verläuft.

Auch hier bildet sich aus Brom und α,α-Di-biphenyl-β-bromäthylen in Methylenchloridlösung bei Zimmertemperatur ohne HBr-Entwicklung ein nicht sehr stabiles Zwischenprodukt



welches bei vorsichtigem Arbeiten als ein gelblicher trockener Lack erhalten werden kann. Die gepulverte Substanz sintert beim Erwärmen bei 70 — 80° zusammen, dann setzt HBr-Entwicklung ein und es hinterbleibt das bekannte α,α-Di-biphenyl-β,β-dibromäthylen.

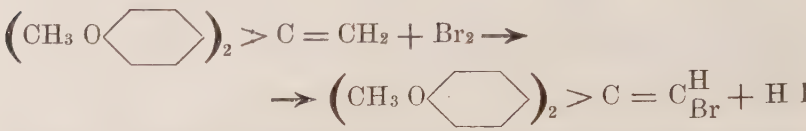
Mit Zinntetrachlorid gibt Monobrom-dibiphenyl-äthylen in Methylenchloridlösung eine blaßblaue Farbe, die bei -80^0 in blau übergeht.

Auch die blaßgrünliche Färbung, die das β,β-Dibrom-α-α-dibiphenyläthylen in Methylenchlorid mit Zinntetrachlorid gibt, verdunkelt sich bei -80^0 auf blau. Dagegen konnten bei diesem Aethylen auch bei -80^0 mit Brom keine Farberscheinungen erhalten werden.

Brom und Dianisyläthylen.

Wie aus der oben angeführten Tabelle ersichtlich ist, geben die Verbindungen der Dianisyläthylenreihe zum Teil auch in Lösungen bei Zimmertemperatur mit Brom Farberscheinungen. Diese

Farberscheinungen sind nun, im Gegensatz zu den vergänglichen Färbungen des Di-biphenyläthylens mit Brom, auch bei Zimmertemperatur lange Zeit beständig. Es ließ sich jedoch zeigen, daß diese Farben nicht auf die Wirkung des Broms zurückzuführen sind, sondern auf Halochromie mit HBr, welcher seine Entstehung der Reaktion



verdankt. Dafür spricht die Tatsache, daß Dibrom-dianisyläthylen in Methylenchloridlösung mit Brom bei Zimmertemperatur keinerlei Farberscheinung gibt.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß α-α-Dianisyläthylen und andere Körper dieser Reihe in Methylenchlorid mit HBr eine rotviolette Färbung geben, die sich bei weiterem Einleiten von HBr. vertieft. Erwärmt man eine solche Lösung, so wird unter HBr-Abspaltung das Aethylen zurückgewonnen.

Auch im kristallisierten Zustand gibt α,α-Dianisyläthylen in HBr-Atmosphäre zunächst eine Rot-, dann eine Tiefviolettfärbung. Diese ist beim Ausschluß von Wasser auch im Vakuum einige Stunden beständig. Beim Zusammenbringen mit Wasser auch in feuchter Luft oder beim Aufkochen in Methylenchlorid spaltet sich der HBr wieder ab und zum Schluß bleibt unverändertes Aethylen zurück.

Die entstehenden farbigen Verbindungen sind also relativ stabil.

Dunstet man die mit HBr behandelten CCl_4-Lösung von Dianisyläthylen im Vakuum bei vorgeschaltenem Calciumchloridrohr ein, so erhält man ein gefärbtes Produkt, das erst beim Stehen an feuchter Luft oder beim Aufkochen in einem Lösungsmittel rückläufig in Aethylen und HBr zerfällt.

Auch mit HCl gibt das Dianisyläthylen in Methylenchloridlösung eine rote Farberscheinung. Auch hier hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft reines Aethylen. In kristallisiertem Zustand gab das Olefin mit gasförmigem HCl keine Halochromie.

Daß die Farberscheinungen mit Brom keineswegs auf α,α-substituierte Aethylene beschränkt sind, wurde an dem Beispiel des Tetraphenyläthylens bewiesen, bei dem die Aethylendoppelbindung durch Brom nicht angegriffen wird[23]).

[23]) *Biltz*, A. 296, 239 (1897). *Bauer*, B. 37, 3321 (1904).

Zwar wird bei Zimmertemperatur keine Farberscheinung beobachtet, jedoch tritt bei -80^0 beim Behandeln der Substanz mit Bromdampf eine grüne Farbe auf, die bei dieser Temperatur längere Zeit beständig ist. Auch beim Einfrieren einer CCl_4-Lösung tritt bei -80^0 eine schwarzgrüne Farbe auf, die auch bei Steigerung der Temperatur bis ca. -60^0 beständig ist.

Hier handelt es sich um ein Beispiel, bei dem eine Substitution an der C-C-Doppelbindung überhaupt nicht in Frage kommt. Es ist bekannt, daß Tetraphenyläthylen durch Brom in den Phenylresten substituiert werden kann, und die Reaktion führt letzten Endes zu Tetra-p-brom-phenyläthylen. Diese Substanz bildet sich auch, wenn das Tetraphenyläthylen bei Zimmertemperatur mit Brom übergossen wird, wobei augenblicklich HBr in Strömen entweicht. Das Tetra-p-bromphenyläthylen, das gegen Brom völlig indifferent ist, bildet ebenfalls bei -80^0 mit Brom eine schwarzgrüne Molekülverbindung, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur wieder in ihre Komponenten zerfällt. Somit ist auch der Einwand, es könnte in der Reihe des Tetraphenyläthylens, die bei tiefer Temperatur auftretende farbige Verbindung Vorstufe einer Substitution im aromatischen Kern sein, ausgeschaltet.

Das Tetraphenyläthylen wurde nach den Angaben von James F. *Norris,* Ruth *Thomas* und B. *Marion Brown*[24]) dargestellt.

Brom und Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen.

Aus den oben dargelegten Beobachtungen ergibt sich, daß die Farberscheinungen, welche bei der Einwirkung von Brom auf Olefine vom Typus des Di-biphenyl-äthylens oder Tetraphenyläthylens auftreten, auf der Bildung von Molekülverbindungen beruhen. Diese Molekülverbindungen können, genau wie andere Molekülverbindungen, in ihre Komponenten dissoziieren, so z. B. beim Erwärmen. Außerdem läßt sich leicht zeigen, daß bei -80^0 die Methylenchloridlösungen dieser Molekülverbindungen nicht dem *Beer*'schen Gesetz gehorchen, mit steigender Verdünnung tritt Dissoziation der dunkelgrünen Molekülverbindungen im Brom und das Olefin ein. Auf der Tatsache, daß es sich hier um den reversiblen Vorgang

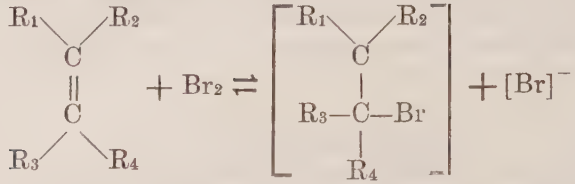
$$\text{Olefin} + \text{Brom} \rightleftarrows \text{Molekülverbindung}$$

handelt, läßt sich ein weiterer Beweis aufbauen, daß hier keinesfalls die Bildung von Carbeniumsalzen in Frage kommt.

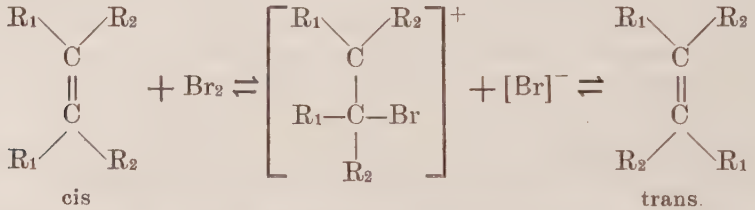
---

[24]) B. 43, 2958 (1910).

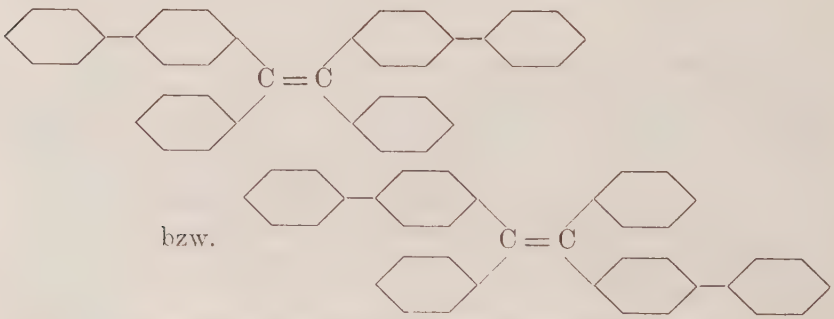
Wenn man unterstellen wollte, daß die farbigen Verbindungen Carbeniumsalze darstellen, so müßten sie sich nach der Formulierung



ebenfalls reversibel aus den Komponenten bilden. Nimmt man nun als olefinische Komponente ein passend gebautes Aethylenderivat, welches in Cis- und Trans-Isomeren bekannt ist, so wäre zu erwarten, daß durch die intermediäre Bildung des Carbeniumsalzes eine gegenseitige Umlagerung der beiden Komponenten nach dem Schema



erfolgen müßte. — Ein für diese Zwecke geeignetes Paar von stereosiomeren Kohlenwasserstoffen ist das Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen



welches in den beiden Formen vom Fp. 218° bezw. 254° bekannt ist[25]). Beide Kohlenwasserstoffe geben zwar bei Zimmertemperatur mit Bromdampf keine charakteristische Färbung, jedoch tritt bei tiefer Temperatur (— 80°) Bildung einer dunkelgrünen Verbin-

[25]) *Schlenk* und *Bergmann*, A. 463, 120 (1928).

dung ein. Als nachteilig erwies sich der Umstand, daß diese Verbindung mit unverdünntem Brom, genau wie Tetraphenyläthylen unter Bildung von Bromsubstitutionsprodukten und HBr reagiert.

Da bekanntlich Brom unter der Mitwirkung von Licht auf manche Olefine isomerisierend wirkt, wurden die Versuche im Dunkeln (d. h. im Licht einer dunkelroten Lampe) durchgeführt. Die Lösungen von je 0,1 g Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen in 5 ccm n/10 Brom-CH_2Cl_2-Lösung wurden 1 Std. auf — 78° gehalten. (Diese Lösungen erscheinen in rotem Licht schwärzlich, während eine n/10 Brom-CH_2Cl_2-Lösung unter den gleichen Bedingungen hell aussieht.) Nach Ablauf dieser Zeit wurde im Dunkeln im Vakuum Brom- und Lösungsmittel entfernt. Die zurückbleibende Substanz erwies sich als praktisch unverändertes (durch Spuren von halogenhaltigem Material verunreinigt) Ausgangsmaterial. Eine Umlagerung war also nicht erfolgt.

Während hier der Versuch die gestellte Frage in völlig eindeutiger Weise löste, ist dies nicht der Fall, wenn man nicht in Lösung, sondern mit festen Substanzen arbeitet. Die letzten Bedingungen liegen auch vor, wenn Tetrachlorkohlenstofflösungen, welche Brom und das Olefin enthalten eingefroren werden. Werden solche Lösungen (etwa in der Konzentration wie oben) auf — 78° gekühlt, so erhält man schwärzlich grüne Kristallmassen. Beim Auftauen dieser Massen ist die Schmelze bromfarben, während der feste Anteil noch die Farbe der Molekülverbindung zeigt. Zum Unterschied von den im flüssigen Medium (CH_2Cl_2) angestellten Versuchen tritt hier stets Bildung von HBr und Bromsubstitutionsprodukten ein, deren Menge sich nicht merklich beim stundenlangen Stehen der CCl_4-Lösungen[26]), wohl aber durch öfteres Einfrieren und Auftauen der Lösungen stark vermehrt. Bei diesen Versuchen wurde nun festgestellt, daß dann, wenn eine Substitution (bezw. HBr) beobachtet wird, auch stets eine geringe Menge des hochschmelzenden Olefins (Fp. 254°) aus dem tiefer schmelzenden (Fp. 218°) entsteht[27]).

Olefine als Inhibitoren der Bromsubstitution.

Da diese Beobachtungen auf die Möglichkeit hindeuten, daß die Umlagerung der isomeren Olefine mit dem Substitutionsvorgang in einem inneren Zusammenhang stehen[28]), sollte die Frage geprüft werden, ob das Di(biphenyl-phenyl)-äthylen in m/10 CCl_4-Lösung bei Zimmertemperatur dann umgelagert wird, wenn in sei-

[26]) Bei Ausschluss starker Beleuchtung.

[27]) HBr allein gibt unter diesen Bedingungen mit den beiden Olefinen weder Farberscheinung noch Umlagerung.

[28]) Vgl. Induzierte Umlagerung isomerer Olefine. A. 530, 272 (1937).

ner Gegenwart ein anderer Kohlenwasserstoff durch Brom substituiert wird. Vorversuche hatten ergeben, daß Brom in CCl_4-Lösung mit Tetralin schnell reagiert. So wurde eine m/10 CCl_4Bromlösung (10 ccm) durch Tetralin (130 mg) im Verlauf von 25 Sekunden entfärbt[29]). Als nun der gleiche Versuch in Anwesenheit von Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen durchgeführt wurde, zeigte sich ein sehr überraschendes Resultat. Die mit 0,1 g Di-(diphenyl-phenyl)-äthylen versetzte Bromlösung war auf Zusatz von 130 mg Tetralin nach 10 Minuten noch unverändert[29]). Erst nach längerer Zeit trat unter HBr-Entwicklung langsam Aufhellung der Lösung ein. In ähnlicher Weise wie dieses Olefin verzögert auch sein hochschmelzendes Isomere (Fp. 254°), sowie Tetraphenyläthylen, Tetrachloräthylen, oder Crotonsäure[30]), die Substitution des Tetralin in CCl_4-Lösung[31]).

Der bekannten Tatsache, daß die Autoxydation oder Polymerisation von vielen Verbindungen durch „Inhibitoren" gehemmt wird, kann nun die Beobachtung an die Seite gestellt werden, daß es Olefine gibt, welche die Bromsubstitution von Tetralin hemmen, „Inhibitoren der Bromsubstitution"[32]).

Die Rolle, welche die Inhibitoren bei der Bromierung von Tetralin spielen, ist noch unklar. Es scheint jedenfalls festzustehen, daß sie dabei nicht verändert werden. So ergab ein Versuch, bei dem die Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Fp. 218° die sonst in wenigen Sekunden ablaufende Substitution von Tetralin 30 Minuten verzögert hatte[33]), daß dieser Kohlenwasserstoff dabei nicht zu einem nachweisbaren Anteil in das höherschmelzende Isomere umgelagert wurde.

Versuchsteil.

I. Einwirkung von Chlor und Brom auf ungesättigte Verbindungen.

1. Einwirkung von Brom auf Cyklohexen.

40 g Cyklohexen wurden mit dem gleichen Volumen CCl_4 verdünnt und in die eisgekühlte Mischung langsam eine Lösung von 10 g Brom in 50 ccm CCl_4 gegeben. Die Bromfarbe verschwand momentan. Lösungsmittel und überschüssiges Cyklohexen wurden

[29]) Diffuses Tageslicht; die Entfärbungszeiten schwanken stark mit der Beleuchtung. Parallelversuche stets erforderlich.

[30]) Sämtliche Olefine reagieren in CCl_4-Lösung nur sehr langsam oder nicht mit Brom.

[31]) Die Substitution von Phenol wurde durch Tetraphenyläthylen nicht gehemmt.

[32]) Auf die Addition von Brom an Zyklohexen oder Stilben zeigten diese Olefine wechselnden Einfluss. Das Bild ist noch unklar.

[33]) Der Umsatz war bis dahin nur zum geringen Teil erfolgt.

auf dem Wasserbade abdestilliert und der braun gefärbte Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging bei 101 — 103° und 13 mm Druck über. Zum Schluß der Destillation trat eine leichte Zersetzung ein. Das erhaltene 1,2-Dibromcyklohexan färbte sich an der Luft rasch dunkelgrün.

Ein analoger Versuch, bei dem die Temperatur auf 50° gehalten wurde, führte zu demselben Ergebnis.

2. Einwirkung von Chlor auf Cyklohexen.

40 g Cyklohexen wurde in dem vierfachen Volumen CCl_4 gelöst und in die eisgekühlte Mischung aus der Bombe ca. die Hälfte der theoretisch nötigen Menge Chlor eingeleitet. Es entwich langsam HCl. Beim Herausnehmen der gelb gefärbten Lösung aus dem Eis entwich eine große Menge HCl und die Lösung entfärbte sich. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Cyklohexens wurde der Rückstand im Vakuum destilliert:

I. Bei 117—140°: geht ein gelbes Oel über. Die Temperatur steigt konstant.

II. Ca. 140—150°: farblose Flüssigkeit: 15 g.

III. Ca. 150—162°: gelbliche Flüssigkeit: 5 g.

III. wurde nochmals fraktioniert:

IIIa. 130—148°: gelbliche Flüssigkeit: 3 g.

IIIb. 148—154°: gelbliche Flüssigkeit: 0,5 g.

IIIc. 155—163°: gelbliche Flüssigkeit: 0,5 g.

Die Fraktion IIIa hat einen Chlorgehalt von 66%.

Der bei 117—140° siedende Anteil wurde in Alkohol gelöst und mit verkupfertem Zinkstaub 3 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubes wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen und das ausfallende gelbe Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen nach Natriumsulfat wurde die ätherische Lösung destilliert.

Nach der Aetherfraktion stieg das Thermometer langsam auf 80°. Dann ging bei 81—84° Cyklohexen über.

Eine anschließende Vakuumdestillation ergab bei 13 mm Druck farblose Oele ohne definierten Siedepunkt: Das Thermometer stieg langsam von 115 auf 140°. Bei einer Badtemperatur über 200° begann sich der Kolbeninhalt zu zersetzen. Da das Thermometer konstant stieg, erschien eine genaue Fraktionierung aussichtslos.

3. Einwirkung von Chlor auf Crotonsäure.

50 g Crotonsäure wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und die Lösung in einem Rückflußkühler versehenen Gefäß 8 Stunden

mit einem mäßigen Chlorstrom behandelt. (ca. 160 Blasen/Minute). Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurden im Vakuum bei 115—130° und 13 mm Druck unumgesetzte Crotonsäure und Dichlorbuttersäure erhalten.

Es blieben 34 g eines braunen, äußerst zähflüssigen Oeles zurück.

Bei einem analog durchgeführten Versuch trat aus unbekannten Gründen beim Destillieren eine Braunfärbung auf und es machte sich ein säurechloridartiger Geruch bemerkbar. Diesmal wurden nach dem Aufarbeiten 44 g braunes Oel erhalten.

Die braunen Oele wurden zur Veresterung mit je 150 ccm Methanol und 7,5 g conc. Schwefelsäure 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Methanollösungen wurden getrennt in je 1 Liter Wasser gegossen und das sich abscheidende gelbe Oel ausgeäthert. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Gesamtausbeute an Rohester: 59 g.

Im Hochvakuum (0,5 mm) wurden aus diesen Rohestern folgende Fraktionen erhalten:

I. 43—100° leicht gelb gefärbtes Oel,
II. 114—128° leicht gelb gefärbtes Oel,
III. 129—142° leicht gelb gefärbtes Oel 13 g,
IV. Brauner, zähflüssiger Rückstand, 30 g.

Zur Verseifung wurde die Fraktion III mit 13 g KOH in 50 ccm Alkohol 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Aufarbeiten wurde ein braunes, teilweise kristallinisch erstarrtes Oel erhalten. Ein Teil davon löste sich in Petroläther. Aus dieser Lösung konnten beim Einengen fast weiße, leicht gelbstichige Kristalle erhalten werden. Diese waren halogenhaltig und hatten den Schmelzpunkt 93—94°. Wahrscheinlich handelt es sich um α-Chlorcrotonsäure (Fp.: 99°).

Der petrolätherunlösliche Anteil konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Verseifung des Rückstandes bei der Esterdestillation.

30 g des bei der Esterdestillation erhaltenen Rückstandes wurden mit 30 g KOH in 100 ccm Alkohol verseift.

Das bei der Aufarbeitung gewonnene braune Oel konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

4. Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthylen.

25 g Tetrachloräthylen wurden im vierfachen Volumen CCl_4 gelöst und in die Lösung bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren 8 Std. ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Die Lösung färbt sich durch gelöstes Chlor gelb, die Farbe verschwindet aber

beim Stehen. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Die sich anschließende Vakuumdestillation zeitigte folgendes Ergebnis:

32—35°: farblose Flüssigkeit ca. 19 g.

101—102°: farblose Flüssigkeit, die im Kühler fest wurde und sich als Hexachloräthan erwies. 7 g. Im Kolben blieb kein Rückstand.

Ein analoger Versuch, bei dem sich die Reaktionsflüssigkeit in einem mit ultraviolettem Licht bestrahlten Quarzkolben befand, verlief ähnlich, nur trat die Gelbfärbung später auf und zum Schluß der Reaktion kristallisierte am unteren Ende des Einleitungsrohres Hexachloräthan aus.

Auch bei der Siedehitze wurde bei Tageslicht nur Hexachloräthan erhalten.

5. Einwirkung von Chlor auf Trichloräthylen.

25 g frisch destilliertes Trichloräthylen wurden in dem vierfachen Volumen CCl_4 gelöst und in die Lösung bei Zimmertemperatur 4 Stunden lang ein mittelstarker Chlorstrom eingeleitet. Es trat leichte Erwärmung ein. Zuletzt entwich unumgesetztes Chlor. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 15 mm Druck gingen über:

30—60°: farblose Flüssigkeit,

61—62°: farblose Flüssigkeit (wahrscheinlich Pentachloräthan, das unter normalem Druck bei ca. 160° siedet.)

Der Versuch wurde im Quarzkolben unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wiederholt. Es wurden 3 mal 50 g verarbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden gemeinsam aufgearbeitet. Eine Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

I. 35 mm ca. 40—55°: Farblose Flüssigkeit.
II. 13 mm ca. 55—56°: „ „
III. 13 mm ca. 60—110°: „ „
IV. 13 mm ca. 110—130°: „ „
V. 13 mm ca. 130—160°: Gelbes Oel (Hauptmenge bei 150—160°). 4 g.

Die Fraktion V. wurde erneut destilliert:

1. 13 mm 110—135°: Leicht gelbliche Flüssigkeit.
2. 13 mm 135—150°: Leicht gelbliche Flüssigkeit.
3. 13 mm 150—172°: Gelbliches Oel.

Ein brauner, zähflüssiger Rückstand, der bei einer Badtemperatur von 200° noch nicht überging, wurde mit Aether aufgenommen und eindunsten lassen. Er kristallisierte nicht.

Die Fraktion 3. wurde unter Benutzung eines Destillieraufsatzes nochmals destilliert. Bei 12 mm gingen über:

3a. 140—152°: Fast farbloses Oel,

3b. 152—160°: Fast farbloses Oel.

3c. ab 160° ging unter Zersetzung ein bräunliches Oel über. Die Badtemperatur mußte dabei auf 230° gebracht werden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab für die Fraktion 3b ein Molekulargewicht von ca. 300.

Bestrahlen von Trichloräthylen in CCl_4 mit ultraviolettem Licht.

50 g Trichloräthylen wurden in dem vierfachen Volumen CCl_4 gelöst und in einem Quarzkolben 8 Std. lang den Strahlen einer Analysenquarzlampe ausgesetzt. Es trat Gelbfärbung ein. An der dem Licht zugewendeten Seite des Kolbens trat eine braune, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Haut auf, die auch schon bei den Chlorierungversuchen beobachtet worden war. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und des Trichloräthylens hinterblieben einige Tropfen eines braunen Oels, die im Vakuum bei 140—155° siedeten.

Bestrahlen von Pentachloräthan in CCl_4 mit ultraviolettem Licht.

50 g Pentachloräthan wurden mit dem vierfachen Volumen CCl_4 verdünnt und in einem Quarzkolben 8 Stunden mit der Analysenquarzlampe bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des Pentachloräthans blieben 1,3 g eines braunen nichtkristallisierten Oeles zurück.

Darstellung von α-Aminonaphthyl-phenyl-keton.

Dieser Körper wurde über das aminonenzoylierte Derivat aus α-Naphthylamin und Benzoylchlorid durch Kondensation mittels $ZnCl_2$ und nachträgliches Verseifen mit alkoholischer KOH dargestellt[34]). Fp.: 105°. Ausbeuten wechseln stark.

Methylieren von α-Aminonaphtyl-phenyl-keton.

α-Aminonaphthyl-phenyl-keton wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Rassow* und *Reuter*[35]) methyliert.

24 g Keton wurden in 200 ccm Benzol gelöst und nach Zugabe von 10 g MgO und 20 g Dimethylsulfat 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Der MgO-Schlamm wurde abfiltriert und mit Aether gewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt und das so erhaltene klebrige Produkt nach dem Behandeln mit Tierkohle in alkoholischer Lösung aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert.

Gelbe, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 104,5°. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsketon gibt starke Depression.

[34]) C. 1934, I. 2590.

[35]) J. pr. 85, 503.

Um auf vollkommene Durchmethylierung zu prüfen, wurde eine Probe der Substanz längere Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten gelbe Kristalle aus, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Ausgangsstoff erwiesen.

Gef.: C 83,1% H 6,11%
Ber.: C 82,87% H 6,23% für $C_{19}H_{17}ON$

Darstellung des Carbinols aus dem obigen Keton.

1,5 g Magnesiumspäne wurden mit 8,6 g Methyljodid in 50 ccm absolutem Aether grignardiert. Zu der abgekühlten Lösung wurden 10 g Dimethyl-amino-naphthyl-phenyl-keton in 100 ccm abs. Aether langsam zugegeben. Die Lösung färbte sich rot. Nach zweistündigem Kochen wurde mit Eis und der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und das klebrige Rohprodukt mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle behandelt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich bei vorsichtigem Arbeiten weiße Kristalle ab. Fp.: 107°.

Ausbeute 2,5 g. Es handelt sich um das Carbinol.
Gef.: C 82,61% H 7,37%
Ber.: C 82,5% H 7,2% für $C_{20}H_{21}ON$

Darstellung des Dimethyl-aminonaphthyl-phenyl-äthylens.

2,5 g von obigem Carbinol wurden im Phosphorsäurebad vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Es trat unter Aufschäumen Wasser aus. Nachdem die Temperatur einige Zeit auf 170—180° gehalten worden war, wurde die nach dem Abkühlen zurückbleibende gelbliche Schmelze in Alkohol aufgenommen und nach dem Behandeln mit Tierkohle durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Kristallisieren gebracht. Weiße Kristalle. Ausbeute 1,7 g. Fp.: 78°.

Gef.: C 87,65% H 7,13%
Ber.: C 87,9% H 6,9% für $C_{20}H_{19}N$

Einwirkung von Jod auf das α,α(p-Dimethyl-α-aminonaphthyl)-phenyläthylen.

0,273 g Aethylen wurden in 25 ccm Aether gelöst und mit ca. 0,5 g Jod in 50 ccm absolutem Aether versetzt. Die Lösung wurde zum Verdunsten stehenlassen. Am Flüssigkeitsrand bildete sich bald eine dunkle Kruste. Am anderen Tage war der Aether fast verdunstet und es hatte sich eine dunkle, lackartige Kruste gebildet. Der Rest des Aethers wurde im Vakuum entfernt. Nach dem Verdampfen des Aethers sublimierte langsam Jod in den Ex-

siccator. Die Masse wurde mehrmals mit Aether gewaschen und hatte ein rotbraunes Aussehen.

In Alkohol ist die Substanz teilweise mit grüner Farbe löslich. Die Einwirkung von Alkohol läßt auch den unlöslichen Teil eine grüne Farbe annehmen. In der alkoholischen Lösung ist Jod nachzuweisen.

In Eisessig ist die Substanz mit grünlicher Farbe etwas löslich. Beim Zusatz eines Tropfens Natriumthiosulfats schlägt die Farbe der Lösung nach bläulich um. Auf Zugabe von Natriumthiosulfatlösung zu einer in Dioxan mit rotgrünlicher Farbe gelösten Probe trat zuerst dunkelgrüne, dann dunkelblaue Färbung ein. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser trübte sie sich unter heller Blaugraufärbung. Die Substanz ist in Pyridin in der Wärme leicht mit dichroitischer Farbe löslich. Nach dem Eindunsten im Vakuum hinterbleibt ein dunkelgrüner in der Durchsicht rotstichiger Lack. Es gelang nicht, den Körper zum Kristallisieren zu bringen.

Darstellung von α,α(p-Dimethylamino-2-brom-phenyl)-phenyl-äthylen.

Dieser Körper wurde durch Umsatz von Methylmagnesiumjodid mit Phenyl(p-dimethylamino-2-brom-phenyl)-keton[36]) darzustellen versucht. Dieses wurde aus Dimethylaminobenzophenon[37]) dargestellt.

23 g Methyljodid wurden mit 4 g Magnesiumspänen in 100 ccm abs. Aether grignardiert. Nach dem Erkalten der Lösung wurden 10 g Keton in 100 ccm abs. Aether langsam zutropfen lassen. Dann wurde nach 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit Eis und der berechneten Menge Eisessig zersetzt. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterblieb 8,5 g eines zähflüssigen Oeles, das aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel zu kristallisieren war.

Es wurde daher im Hochvakuum destilliert. Bei 0,5 mm Druck ging die Hauptmenge bei einer Badtemperatur von 180° bei 162 bis 170° über. Das so erhaltene, äußerst zähflüssige, leicht gelb gefärbte Oel neigte ebenso wenig zum Kristallisieren, wie das Rohprodukt. Auf Grund der Kohlenwasserstoffbestimmung handelt es sich um das Carbinol.

Gef.: C 60,10% H 5,58%
Ber.: C 60,02% H 5,63% für $C_{16}H_{18}ONBr$

[36]) C. 1935, I₂ 3183.
[37]) Org. Synth. Samml. Bd. I, 211.

Ueberführen des Carbinols in das Aethylen.

6,5 g Carbinol wurden in 1 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung war zunächst rosa gefärbt, nahm aber bald eine blaustichige Färbung an. Durch einen aufgesetzten Rückflußkühler wurden einige Tropfen konz. Salzsäure gegeben und die Lösung $^3/_4$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung nahm einen violettstichigen Farbton an. Nach dem Eindunsten im Vakuum hinterblieb eine schmutzig-violette Kristallmasse. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse schien es sich um ein Salz zu handeln. Die Masse wurde daher mit verd. Natronlauge behandelt und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel färbte sich an der Luft rot und war trotz aller Bemühungen nicht kristallin zu erhalten. Im Hochvakuum ging der größte Teil bei 150° und 0,1 mm Druck über. Aus 6,5 g Carbinol wurden 5 g Aethylen erhalten.

Gef.: C 63,29% H 5,22%
Ber.: C 63,58% H 5,43% für $C_{16}H_{16}NBr$

Einwirkung von Brom auf das α,α(p-Dimethyl-amino-2-brom-phenyl)-phenyläthylen.

0,390 g Aethylen wurden in einem Sendnerkölbchen in 10 ccm CCl_4 gelöst und in der Kälte mit 2,6 ccm Bromlösung (8:100) versetzt. Es fiel ein gelber, flockiger Körper aus, der dekantiert und im Vakuum getrocknet wurde. Die gelbe Substanz war nach dem Trocknen klebrig und machte einen uneinheitlichen Eindruck. Bei längerem Stehen geht sie unter HBr-Abspaltung in ein klebriges, äußerst zähflüssiges Oel über. Mit Bromdampf gibt sie eine dunkelbraune, ziemlich beständige Färbung. Die ungereinigte Substanz hat einen, auch für ein etwa entstandenes Perbromid zu hohen Bromgehalt von 70,78%.

Bei dem Versuch, durch Einwirken von Jod auf das Aethylen ein Perjodid zu erhalten, wurden sowohl in Aether als in Eisessig und CCl_4 dunkle Schmieren erhalten. Die in CCl_4-Lösung erhaltene Schmiere wird beim Waschen mit Aether fest. Das erhaltene Produkt löst sich schwer in Wasser und wird durch dieses zersetzt und in ein Oel verwandelt.

Dasselbe Verhalten zeigt der bei der Behandlung des Aethylens mit Brom erhaltene Körper.

Es wurde jetzt versucht, durch Umsetzen des bei der Behandlung von dem Aethylen mit Brom erhaltenen gelben Körpers mit NaJ in Acetonlösung ein Bromperjodid zu gewinnen. Das verwendete Azeton war mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Zufügen der NaJ-Lösung zu einer Lösung des „Bromkörpers" fiel unter Dunkelfärbung der Lösung NaBr aus. Es wurde vom Unlöslichen ab-

filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Die hinterbleibende dunkelbraune Masse wurde mit getrocknetem Essigester ausgezogen. Nach Verdunsten des Essigesters im Vakuum hinterblieb eine dunkelbraune klebrige Masse, die keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Aus einer Essigesterlösung der erhaltenen Substanz konnten mit Aether wenige weiße Flocken gefällt werden. Diese zersetzen sich beim Absaugen scheinbar durch Luftfeuchtigkeit und konnten nicht isoliert werden.

Einwirken eines Unterschusses von Brom auf Aethylen.

0,309 g des Aethylens wurden in 10 ccm 99%igen Eisessig gelöst. Die Lösung färbte sich dabei hellrotbraun. Tropfenweise wurden 1,9 ccm n/10 Bromlösung zugegeben. Jeder Tropfen ließ zunächst einen gelben Niederschlag entstehen, der sich beim Umschütteln wieder auflöste. Die Lösung verdunkelte sich nur unwesentlich. Am anderen Morgen war die Farbe der Lösung in violett übergegangen, ohne daß sich etwas festes abgeschieden hatte. Auch durch Einengen im Vakuum ließen sich keine Kristalle erhalten. Nach dem vollkommenen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine äußerst zähe violette Masse, die nicht kristallin zu erhalten war. Beim Kochen mit Wasser ging sie in ein fast farbloses Oel über.

Die Ueberführung des Körpers in das Perchlorat mißlang.

Darstellung von α,α-Di(-3-3'(?)-dibrom-4-4'-dimethylaminophenyl)-äthylen.

Der Körper wurde durch Umsatz von 3-3'-Dibrom-4-4'- bis Dimethylamino-benzophenon[38]) mit Methylmagnesiumjodid darzustellen versucht.

Es wurden 10 g Methyljodid in 50 ccm abs. Aether mit 1,7 g Magnesiumspänen grignardiert. Zu dieser Lösung wurde eine Suspension von 20 g Keton und 250 ccm abs. Aether langsam zugegeben. Unter heftiger Reaktion färbte sich die Lösung leuchtend orange. Nach Beendigung der Zugabe wurden noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht und dann mit Eis- und Eisessig versetzt.

Es wurde ein klebriger, hellgelber Lack erhalten, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich war.

Da das Kristallisieren auf Schwierigkeiten stieß, wurde eine kleine Probe in HCl klar gelöst und mit NH_3 als weiße klebrige Flocken gefällt. Diese wurden auf Ton getrocknet und in heißem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wurde bis zur eben eintretenden Trübung mit heißem Wasser versetzt und in einem Dewar-

[38]) Grimaux, C. r. 126, 1118.

gefäß mit heißem Wasser erkalten lassen. Nach einigen Tagen hatten sich weiße glitzernde Kristalle gebildet. Mit Hilfe dieser Impfkristalle gelang es jetzt auch, die Hauptmenge aus Alkohol zum Kristallisieren zu bringen. Die leicht grün gefärbten Kristalle wurden erneut aus Alkohol umkristallisiert, wobei schöne, weiße Kristalle erhalten wurden. Fp.: 98°. Ausbeute an reinem Produkt 5 g. Es handelt sich um das Aethylen.

Gef.: 50,65% C H 4,86%
Ber.: 50,94% C H 4,72% für $C_{18}H_{18}Br_2N_2$

Der Körper färbt sich an der Luft oberflächlich rot. Mit Bromdampf angeblasen zeigt er vorübergehende Dunkelblaufärbung.

Versuch zur Darstellung der Perbromides.

Eine Probe des Aethylens wurde in abs. Aether gelöst und mit einer ätherischen Bromlösung versetzt. Zunächst entstand tiefe Blaufärbung, dann ein grüner Niederschlag. Das ausfallende grüne kristallinische Pulver verliert an der Luft allmählich die Farbe. In abs. Aether aufbewahrt wird es ebenfalls farblos. Die überstehende Lösung nimmt Bromfarbe an. Eisessig wird leicht grünbläulich angefärbt. Zugabe von Wasser entfärbt Lösung und Substanz.

Bromdampf färbt die Substanz ebenso wie das Aethylen vorübergehend dunkelblau. Die Farbe geht langsam in grün über.

Mit Natriumthiosulfat behandelt färbt sich die Substanz zunächst blau, dann entfärbt sie sich.

An der Luft entfärbt sich die Substanz über eine hellgrüne und gelbe Nuance. Sowohl die gelbe, als die farblose Substanz zeigen definierten Schmelzpunkt, sondern beginnen bei 80° zu sintern und färben sich bei ca. 120° dunkel (violette Zwischenfarbe). Frisch hergestellt färbt sich der grüne Körper bei ca. 50° gelb und schmilzt bei 70—80° unter Zersetzung.

Versuch zur Darstellung der Perjodides.

Die Darstellung eines Perjodides erwies sich als unmöglich, da das Aethylen mit Jod überhaupt keine Reaktion eingeht.

Versuch zur Darstellung des einfachen Bromides.

0,420 g Aethylen wurden in 10 ccm 99%igen Eisessig gelöst und 2 ccm n/10 Bromlösung unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Jeder zugegebene Tropfen erzeugt zunächst eine dunkelblaue Fällung, die in einen grün gefärbten Körper übergeht. Dieser löst sich beim Umschütteln langsam in dem Eisessig auf. Die schwachblaue Lösung wurde im Vakuum eingedunstet. Es wurde ein fast farbloser zäher Lack erhalten, der im Wasser unlöslich

ist. Er war nicht zum Kristallisieren zu bringen. Mit Bromdampf angeblasen zeigt die Substanz dasselbe Verhalten wie das Ausgangsäthylen.

Einwirkung von Brom im Ueberschuß auf das Aethylen in Eisessiglösung.

ca. 100 mg Substanz wurden in 25 ccm 99%igen Eisessig gelöst und die Lösung vorsichtig mit n/10 Bromlösung versetzt. Zuerst Dunkelblaufärbung, die beim Umschütteln verschwindet. Die Lösung zeigt schwach bläuliche Färbung. Bei weiterem Zusatz von Bromlösung trat Grünfärbung ein. Dann fiel ein grüner Niederschlag aus, der bei weiterem Bromzusatz seine Farbe über orange nach gelb änderte. Als Endprodukt wurde ein gelbes Oel erhalten. Bei Zugabe von einigen Tropfen Aethylenlösung geht die Farbe rückläufig über grün nach blau.

Einwirkung von Brom auf das Aethylen in Chloroform bei tiefer Temperatur.

Bei — 80° gibt das Aethylen in Chloroformlösung mit Brom eine beständige Dunkelblaufärbung, die sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung langsam aufhellt.

Darstellung von α,α-Di-p-dimethylaminophenyläthylen.

Dieser Körper wurde nach der Angabe von *Pfeiffer*[39]) hergestellt.

Darstellung von α,α-Dibiphenyläthylen.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von *Pfeiffer*[40]) gewonnen. Als sehr geeignetes Kristallisationsmittel für dieses Aethylen erwies sich CCl_4. Die Reaktion führte einmal wie bei *Pfeiffer* direkt zum Aethylen, ein zweites Mal wurde zunächst das Carbinol erhalten[41]).

Einwirkung von Jod auf Dibiphenyläthylen.

In CCl_4-Lösung zeigte sich bei Zimmertemperatur auf Zugabe einer Jodlösung violette Jodfarbe, bei — 80° braune Jodfarbe. Gleichstarke Vergleichslösungen von Jod in CCl_4 zeigten in beiden Fällen gleiche Farbe und gleiche Farbintensität.

In Methylenchloridlösung trat eine mit einer Vergleichslösung an Farbintensität übereinstimmende violette Jodfarbe auf. Bei — 80° vertiefte sich die Farbe auf schwarzviolett und in der Lösung schwammen Kristalle. Um festzustellen, ob es sich dabei um

[39]) A. 461, 152 (1928).
[40]) J. pr. 129, 140 (1931).
[41]) A. 463, 42 (1928).

eine Molekülverbindung handelte, wurden folgende Versuche angestellt:

Die schwarzvioletten Kristalle traten auch hier in einer Vergleichsjodlösung auf. Aus einer bei -80^0 gesättigten Kohlenwasserstofflösung schieden sich bei Zugabe einer bei dieser Temperatur übersättigten Jodlösung ebenfalls schwarzviolette Jodkristalle ab. Es entsteht also keine Molekülverbindung.

Darstellung von α,α-Di-biphenyl-β-bromäthylen.

Bei der Darstellung dieses Körpers nach der Angabe von *Pfeiffer*[42]) fiel auf, daß bei Zugabe der Bromlösung zunächst keine HBr-Entwicklung zu sehen war. Es wurde daher versucht, den als Zwischenprodukt entstehenden Körper zu isolieren.

Zu diesem Zweck wurden 0,5 g Dibiphenyläthylen in der Wärme in 25 ccm Methylenchlorid gelöst und die Lösung auf -10^0 abgekühlt. Ein großer Teil der Substanz fiel dabei aus. Unter Schütteln wurde eine Bromlösung (0,3 g auf 100 ccm Lösungsmittel) tropfenweise zugegeben, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwand. Hierbei ging der Kohlenwasserstoff in Lösung. Das Lösungsmittel wurde unter Vorschaltung eines Chlorcalciumrohres verdampft, wobei man die Badtemperatur zuletzt auf Null Grad steigern mußte. Es hinterblieb eine klebrige Masse, die anfangs kein HBr abspaltete. Nach kurzem Stehen jedoch entwich HBr. Löste man die Substanz kalt in CCl_4 und erwärmte dann schwach, entwich ebenfalls HBr. Beim Abkühlen erhielt man Kristalle, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Dibiphenylmonobromäthylen erwiesen.

Dieser Versuch wurde dreimal wiederholt, ohne daß es möglich gewesen wäre, durch noch so vorsichtiges Eindunsten den Körper kristallin zu erhalten.

Auch beim Arbeiten in dem Temperaturbereich kurz über dem Schmelzpunkt des Tetrachlorkohlenstoffs gelang es nicht, die Zwischenstufe zu isolieren.

Darstellung von α,α-Dianisyläthylen.

Das Dianisyläthylen und seine bromsubstituierten Abkömmlinge wurden in Anlehnung an die Vorschrift von *Pfeiffer*[43]) dargestellt.

Eine farbige Jodverbindung konnte auch in dieser Reihe trotz verschiedener Versuche nicht erhalten werden. Aus einer Lösung

[42]) J. pr. 129, 141 (1931).
[43]) A. 461, 144 (1928).

der Substanz in Alkohol fiel beim Abkühlen auf — 80° diese teilweise aus. Eine abgekühlte Jodlösung nimmt unter diesen Umständen eine etwas hellere Farbe an. Beim Zusammenfügen einer Aethylenlösung mit einer Jodlösung fiel bei — 80° ein gelb gefärbter Körper aus. Dieser wurde auf einem mit fein gestoßenem Trockeneis gekühlten Glasfiltertrichter abgesaugt. Beim Waschen mit einem Tropfen Alkohol entfärbte er sich. Fp. 93° Mischschmelzprodukt mit dem Ausgangsprodukt: 93—94°. Es handelt sich also um unverändertes Ausgangsmaterial, welches wohl durch oberflächlich adsorbiertes Jod gelb gefärbt war.

Lebenslauf.

Am 18. April 1910 wurde ich, Rudolf Janssen, zu Hohenkirchen in Oldenburg als Sohn des Landwirts Emil Janssen und seiner Ehefrau Helene, geb. Detmers, geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Hohenkirchen trat ich Ostern 1920 in das Mariengymnasium zu Jever ein, das ich Februar 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ab Sommersemester 1929 studierte ich zunächst ein Semester in Marburg und dann in Würzburg Chemie. Am 13. Januar 1932 legte ich mein I. und am 27. Februar 1934 mein II. Verbandsexamen ab. Vom Sommersemester 1934 bis Sommersemester 1937 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.